5.5 Zustandsänderungen idealer Gase

Viele Gase verhalten sich bei technischen Anwendungen in guter Näherung wie **ideale Gase** (siehe Kap. 5.2.3). Bei einem technischen Prozess ändert sich nun der Zustand des Systems, d.h. die Zustandsvariablen Druck, Volumen, Temperatur etc. verändern sich:

Zustandsänderung ① ➔ ②

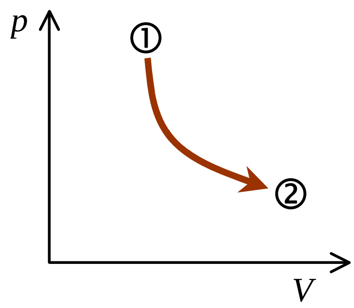
$$\{p_1, V_1, T_1, \ldots\} \rightarrow \{p_2, V_2, T_2, \ldots\}$$

Jede Zustandsänderung („ZÄ“) lässt sich als „Weg“-Kurve im Zustandsdiagramm, z.B, im *p*-*V*-Diagramm darstellen. Natürlich gibt es unendlich viele solche Zustandsänderungen. Wir behandeln zunächst vier „Standard-“ Zustandsänderungen, bei denen jeweils eine Größe konstant bleibt und anschließend eine Verallgemeinerung , die „Polytrope- Zustandsänderung“:

- 1. Isochore ZÄ ⇨ konstantes Volumen
- 2. Isobare ZÄ ⇨ konstanter Druck
- 3. Isotherme ZÄ ⇨ konstante Temperatur
- 4. Isentrope ZÄ ⇨ konstante Entropie („Adiabate“, kein Wärmeaustausch)
- 5. Polytrope ZÄ ⇨ Verallgemeinerung von 1..4

Bei den einzelnen Zustandsänderungen werden wir stets folgende Fragen zu beantworten haben:

- Wie sieht die ZÄ im *p*-*V*-Diagramm aus ?
- Wie ändern sich die Zustandsgrößen p, V, T ?
- Wie groß ist die zu- bzw. abgeführte Wärme Q_{12} ?
- Wie groß ist die zu- bzw. abgeführte Arbeit W_{12} ?
- Wie groß ist die Änderung der inneren Energie $U_2 - U_1$?

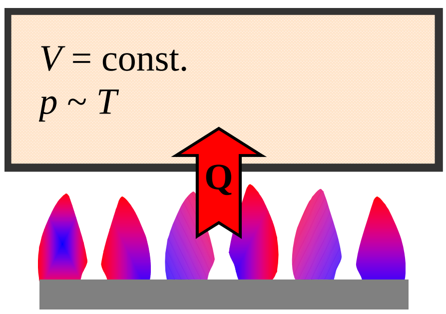


5.5.1 Isochore Zustandsänderung

➢ Zustandsänderung bei konstantem Volumen

Ein Gas wird z.B. in einem geschlossenen Gefäß aufgeheizt oder abgekühlt. Durch das feste Gefäß bleibt das Volumen konstant, Temperatur und Druck ändern sich bei Wäremzu- oder –abfuhr.

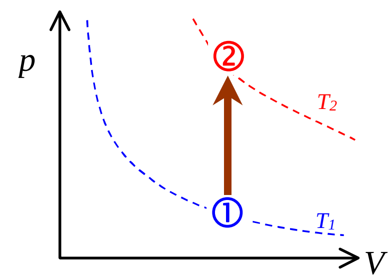
- Wärme- Zu-/Abfuhr
- $V = const.$
  ⇨ keine Volumenänderungsarbeit $dW = 0$
- Temperatur T, innere Energie U und Druck p ändern sich



Im *p*-*V*-Diagramm ergibt sich eine senkrechte Linie (konst. V !). Der Zusammenhang zwischen Druck/Temperatur des Anfangs-/Endzustands ergibt sich aus der Zustandsgleichung des idealen Gases. Für $V = const.$ $(V_1 = V_2)$ erhält man $T \sim p$! Das Volumen bleibt gleich. Somit wird auch keine Volumenänderungsarbeit verrichtet (Fläche unter der Kurve ist Null!). Die Änderung der inneren Energie ist dann allein durch die zu- oder abgeführte Wärme gegeben. Für eine Temperaturänderung $T_2 - T_1$ ist eine Wärmemenge erforderlich, die sich aus der isochoren

Wärmekapazität C_V des Systems ergibt. Diese kann natürlich entweder durch die Stoffmenge n (in Mol!) und die molare Wärmekapazität C_{mV} oder durch Masse m (in kg!) und die spezifische Wärmekapazität c_V ausgedrückt werden (vergl. Kap. 5.4.4 und 5.4.5).

Isochore Zustandsänderung



$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2}, \quad V_1 = V_2 \quad \Rightarrow \quad \frac{T_2}{T_1} = \frac{p_2}{p_1} \qquad \text{[Gl.5.5.1.]}$$

$$W_{12} = 0$$

$$U_2 - U_1 = Q_{12} \qquad \text{[Gl.5.5.2.]}$$

$$Q_{12} = C_V \cdot (T_2 - T_1)$$

$$Q_{12} = n \cdot C_{mV} \cdot (T_2 - T_1), \quad C_{mV} = \frac{f}{2} R_m \qquad \text{[Gl.5.5.3.]}$$

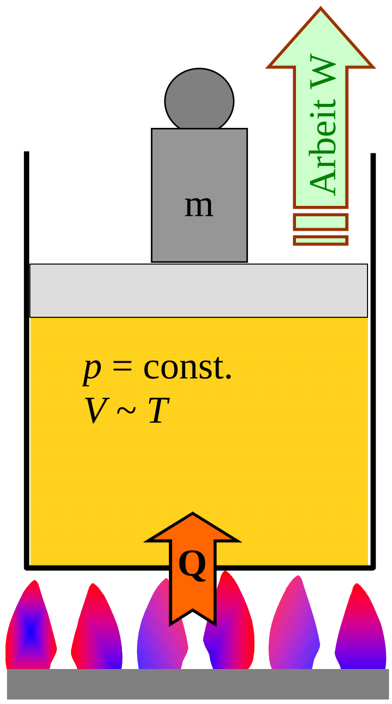
$$Q_{12} = m \cdot c_V \cdot (T_2 - T_1)$$

5.5.2 Isobare Zustandsänderung

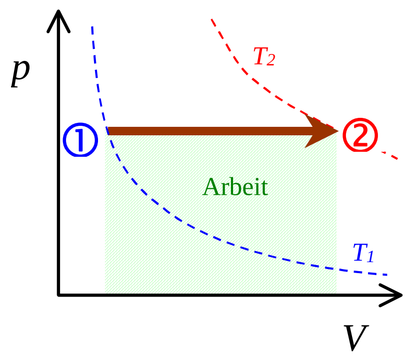
➢ Zustandsänderung bei konstantem Druck

Wird ein Gas in einem Gefäß (z.B. Zylinder), das durch einen verschiebbaren Kolben verschlossen ist, aufgeheizt, so dehnt es sich aus und verschiebt den Kolben. Ist die Kraft, die von außen auf den Kolben wirkt konstant (z.B. durch den äußeren Luftdruck und/oder ein Gewicht, das auf dem Kolben steht), dann bleibt der Druck im Innern ebenfalls konstant. Der Kolben wird gegen eine äußere Kraft bewegt (z.B. wird das Gewicht hochgehoben); das Gas (das „System“) verrichtet also Arbeit.

- Wärme- Zu-/Abfuhr
- Arbeits- Zu-/Abfuhr
- Temperatur T, innere Energie U und Volumen ändern sich



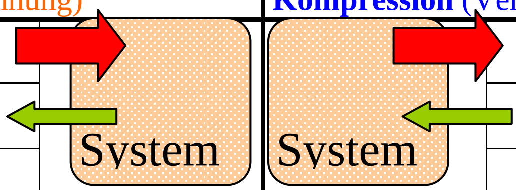
Im p-V-Diagramm ergibt sich eine waagrechte Linie (konst. p !). Der Zusammenhang zwischen Volumen/Temperatur des Anfangs-/Endzustands ergibt sich aus der Zustandsgleichung des idealen Gases. Für $p = \text{const.}\,(p_1 = p_2)$ erhält man $V \sim T$ (Gay-Lussacsches Gesetz)! Bei der Energiebilanz muss folgendes berücksichtigt werden: Nimmt das System Energie als Wärme auf, dann gibt es einen Teil wieder als Volumenänderungsarbeit ab. Diese Volumenänderungsarbeit ergibt sich als die (negative) Rechteckfläche (Vorzeichenkonvention beachten!) unter der waagrechten Linie ($p = \text{const.}$). Demzufolge ist für die **isobare** Temperaturerhöhung mehr Wärme erforderlich als für die Isochore – die Wärmekapazität C_p (bzw. molare WK C_{mp}, oder spezifische WK c_p) ist größer als bei der Isochoren (siehe Kap. 5.4.5).

Isobare Zustandsänderung		
	$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2}, \quad p_1 = p_2 \quad ⇨ \quad \frac{T_2}{T_1} = \frac{V_2}{V_1}$	[Gl.5.5.4.]
	$W_{12} = -\int_{V_1}^{V_2} p \, \mathrm{d}V = (V_1 - V_2) \cdot p_1$	[Gl.5.5.5.]
	$U_2 - U_1 = W_{12} + Q_{12}$	[Gl.5.5.6.]
	$Q_{12} = n \cdot C_{mp} \cdot (T_2 - T_1)\ ,\ \ C_{mp} = \left(\frac{f}{2} + 1\right) R_m$	[Gl.5.5.7.]

Energiezufuhr / Energieabgabe

- *Machen Sie sich die Richtungen des Energieflusses (Wärme und Arbeit) klar! Unterscheiden Sie dabei*
  - Expansion (Wärmezufuhr ⇨ Temperatur steigt ⇨ Volumen wird größer) *und*
  - Kompression (Wärmeabgabe ⇨ Temperatur sinkt ⇨ Volumen wird kleiner)

Isobare	**Expansion** (Ausdehnung)	**Kompression** (Verdichtung)
Wärme	zu: $Q_{12} > 0$	ab: $Q_{12} < 0$
Arbeit	ab: $W_{12} < 0$	zu: $W_{12} > 0$
innere Energie	steigt: $U_2 > U_1$	nimmt ab: $U_2 < U_1$

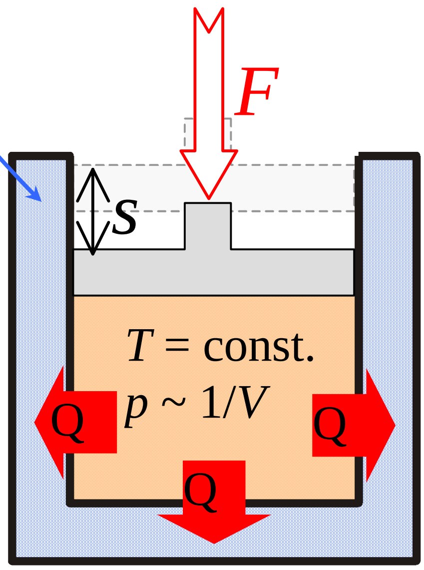


5.5.3 Isotherme Zustandsänderung

- Zustandsänderung bei konstanter Temperatur

Ein Gas wird komprimiert oder expandiert.. Das Gas soll dabei stets in gutem Wärmekontakt zu einem „Wärmebad“ (z.B. Kühlwasser) stehen und der Prozess soll so langsam ablaufen, dass die Temperatur des Gases konstant bleibt. Sie sehen daran, dass es in der Praxis schwierig sein wird, die isotherme Zustandsänderung z.B. in einer schnell laufenden Wärmekraftmaschine zu realisieren.

- Durch Kontakt mit „Wärmebad“ wird Temperatur konstant gehalten (langsame Bewegung, guter Wärmekontakt)
- Volumen ändert sich
- Arbeits- Zu-/Abfuhr
- Wärme- Ab-/Zufuhr
- Temperatur T und innere Energie U bleiben konstant



Der Zusammenhang zwischen Druck/Volumen des Anfangs-/Endzustands ergibt sich wieder aus der Zustandsgleichung des idealen Gases. Für $T_1 = T_2$ erhält man $p \sim 1/V$ (Boyle-Mariottesches Gesetz)! Im *p*-*V*-Diagramm sind die Isothermen (Linien mit konstanter Temperatur) deshalb Hyperbeln.

Bei Kompression wird dem System Energie durch Volumenänderungsarbeit zugeführt. Da aber die Temperatur konstant gehalten wird (damit bleibt auch die innere Energie U konstant!) muss das System wieder den gleichen Energiebetrag abgeben – durch Wärmeabgabe an das Wärmebad! Beim umgekehrten Prozess, der Expansion, ändert sich die Richtung des Energieflusses: Das System gibt Volumenänderungsarbeit ab und nimmt Wärme auf, so dass wieder die Temperatur konstant bleibt. „Isotherm“ bedeutet also **N I C H T**, dass die ausgetauschte **Wärme Null** wäre!

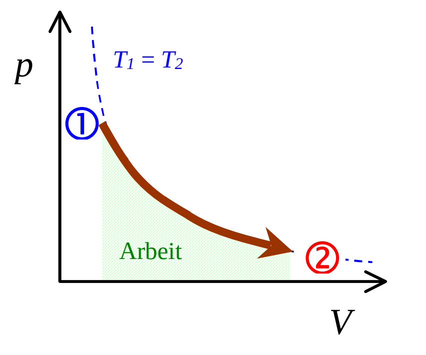
- Bei der **isothermen** Zustandsänderung tauscht das System **Wärme** mit einem Wärmebad aus!
  $T = \text{const.} \quad \Rightarrow \quad Q_{12} \neq 0\,!$

Wegen $\mathrm{d}U = \mathrm{d}Q + \mathrm{d}W$ (1. HS) u. $U = \text{const.}, \mathrm{d}U = 0$ (Isotherme) ist $\mathrm{d}Q = -\mathrm{d}W$ oder $Q_{12} = -W_{12}$. Es genügt also, die Volumenänderungsarbeit W_{12} bei der isothermen ZÄ zu berechnen. Die Wärme Q_{12} ergibt sich dann als $-W_{12}$!

Zur Berechnung der Volumenänderungsarbeit wird mit Hilfe der Zustandsgleichung der Druck als Funktion des Volumens bestimmt und dann integriert:

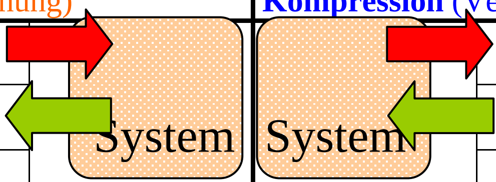
$$pV = nR_mT \quad \Rightarrow \quad p = nR_mT \cdot \frac{1}{V}$$

$$\Rightarrow \quad W_{12} = -\int_{V_1}^{V_2} p\,\mathrm{d}V = -nR_mT \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V}\mathrm{d}V = nR_mT_1 \cdot \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right)$$

Isotherme Zustandsänderung 		
	$\frac{p_1V_1}{T_1} = \frac{p_2V_2}{T_2}, \quad T_1 = T_2 \quad \Rightarrow \quad \frac{p_2}{p_1} = \frac{V_1}{V_2}$	[Gl.5.5.8.]
	$W_{12} = -\int_{V_1}^{V_2} p(V)\,\mathrm{d}V = \underbrace{nR_mT_1}_{=p_1V_1} \cdot \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right)$	[Gl.5.5.9.]
	$U_2 - U_1 = W_{12} + Q_{12} = 0$	[Gl.5.5.10.]
	$Q_{12} = -W_{12} = -nR_mT_1 \cdot \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right)$	[Gl.5.5.11.]

Energiezufuhr / Energieabgabe:

Isotherme	**Expansion** (Ausdehnung)	**Kompression** (Verdichtung)
Wärme	zu: $Q_{12} > 0$	ab: $Q_{12} < 0$
Arbeit	ab: $W_{12} < 0$	zu: $W_{12} > 0$
innere Energie U	bleibt konst.	bleibt konst.

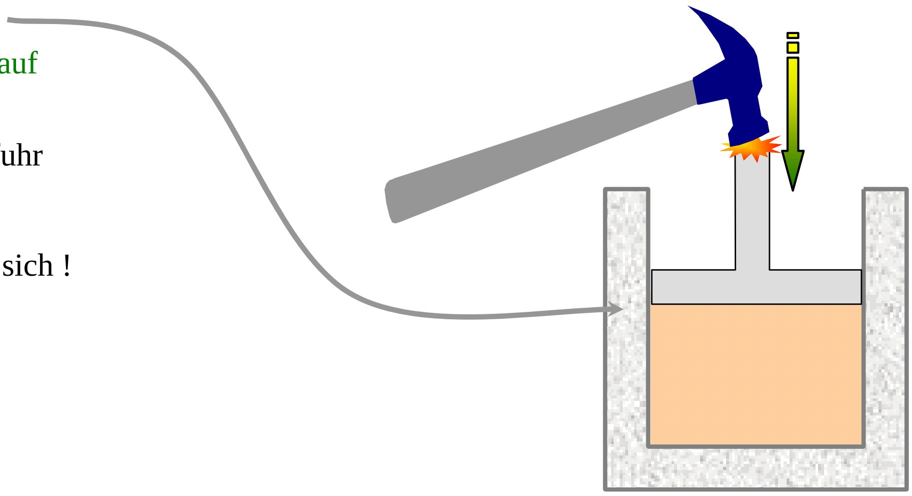


5.5.4 Isentrope (adiabatische) Zustandsänderung

- **Adiabatische ZÄ**: **Kein Wärmeaustausch** mit der Umgebung !
- Isentrop: Zustandsänderung bei „konstanter Entropie“
  Die Zustandsgröße Entropie S wird in Kapitel 5.7 behandelt. Die Entropie eines Systems kann sich erhöhen, wenn im Innern des Systems irreversible Prozesse ablaufen (z.B. Mischungsprozesse oder Reibung). Bei offenen Systemen ändert sich die Entropie auch durch Stofftransport über die Systemgrenze. Für uns ist besonders wichtig: Die Entropie eines Systems ändert sich durch **Wärmetransport über die Systemgrenze**, und zwar um $\mathrm{d}S = \frac{\mathrm{d}Q}{T}$. Eine notwendige Voraussetzung für „isentrop“ ist also, dass kein Wärmeaustausch stattfindet, d.h. dass das System ein **adiabates System** ist!

Wir betrachten als Beispiel ein Gas, das in einem wärmeisolierten Gefäß komprimiert wird. Durch gute Isolation und/oder schnellen Bewegungsablauf kann Wärmeaustausch mit der Umgebung verhindert werden. Je schneller technisch eine Kompression oder Expansion durchgeführt werden kann, desto geringer wird der Wärmeaustausch mit der Umgebung. Die Isentrope bzw. Adibate ist deshalb für viele technischen Prozesse (Beispiele: Luftpumpe, Kompressor, Motor, …) ein sehr gutes (und wichtiges!) Modell. Auch viele Prozesse in der Erdatmosphäre laufen adiabatisch ab (weil Luft ein schlechter Wärmeleiter ist).

- Wärmeisoliertes Gefäß
  schneller Bewegungsablauf
  kein Wärmeaustausch
- **Keine Wärme**- Ab-/Zufuhr
- Arbeits- Zu-/Abfuhr
- Innere Energie U ändert sich !
- Volumen **und** Druck
  und Temperatur
  ändern sich!

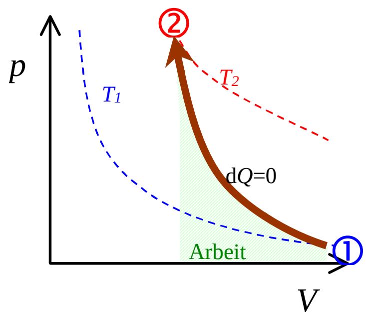


Bei der isochoren, isobaren und isothermen Zustandsänderung blieb jeweils eine der drei Größen p, V, T konstant. Damit konnten wir mit Hilfe der Zustandsgleichung des Idealen Gases $\boxed{\frac{p_1V_1}{T_1} = \frac{p_2V_2}{T_2}}$ leicht eine Beziehung zwischen den verbleibenden zwei Größen herleiten. Bei der adiabatischen Zustandsänderung ändern sich alle drei Größen gleichzeitig. Die Herleitung der entsprechenden Formeln ist deshalb etwas aufwendiger. Sie finden die Herleitung und die unterschiedlichen Darstellungsweisen des Zusammenhangs zwischen den Zustandsgrößen p, V, T im Unterkapitel 5.5.4.1; die Berechnung der Volumenänderungsarbeit und der inneren Energie folgt in 5.5.4.2.

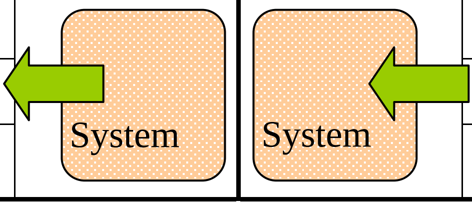
In den nachfolgenden Tabellen sind die wichtigsten Ergebnisse zusammengefasst. Eine wichtige Materialkonstante ist dabei κ, das Verhältnis von isobarer und isochorer Wärmekapazität (siehe Kapitel 5.4.5.3):

- Adiabaten- (Isentropen)-Exponent: $\kappa = \frac{C_{mp}}{C_{mV}} = \frac{c_p}{c_V} = 1 + \frac{2}{f}$

Isentrope Zustandsänderung	$p_1 V_1^{\kappa} = p_2 V_2^{\kappa}$	[Gl.5.5.12.]
	$T_1 V_1^{\kappa-1} = T_2 V_2^{\kappa-1}$	[Gl.5.5.13.]
	$T_1^{\kappa} p_1^{1-\kappa} = T_2^{\kappa} p_2^{1-\kappa}$	[Gl.5.5.14.]
	$W_{12} = -\int_{V_1}^{V_2} p(V)\,\mathrm{d}V = \frac{p_1 V_1}{\kappa - 1}\left[\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\kappa-1} - 1\right]$	[Gl.5.5.15.]
	$U_2 - U_1 = W_{12}$	[Gl.5.5.16.]
	$Q_{12} = 0$	



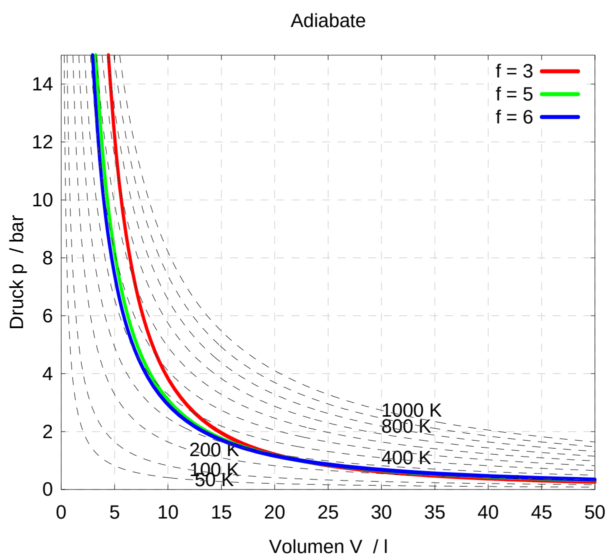
Isentrope	Expansion (Ausdehnung)	Kompression (Verdichtung)
Wärme	keine! $Q_{12} = 0$	keine! $Q_{12} = 0$
Arbeit	ab: $W_{12} < 0$	zu: $W_{12} > 0$
innere E. U	sinkt um $\lvert W_{12} \rvert$	steigt um W_{12}

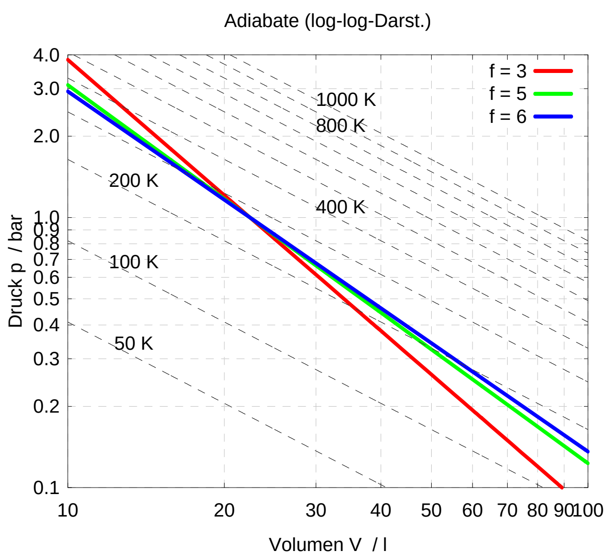


Bei der adiabatischen Kompression wird dem System Energie durch Arbeit zugeführt.

- Da keine Wärme abgegeben wird steigt die innere Energie und damit die Temperatur Dadurch steigt der Druck stärker als bei der isothermen Kompression
- Die Isentrope (Adiabate) verläuft steiler als die Isotherme und schneidet damit verschiedene Isothermen

Besonders übersichtlich sind die Verhältnisse, wenn man das *p*-*V*-Diagramm **doppeltlogarithmisch** darstellt: In dieser Darstellung sind alle Isothermen parallele Geraden mit Steigung –1. Die Adiabaten sind Geraden mit Steigung -κ. Wegen $\kappa = 1 + \frac{2}{f} > 1$ verlaufen die Adiabaten immer **steiler** als die Isothermen!





5.5.4.1 Adiabatengleichungen (Poissonsches Gesetz)

Hier soll noch gezeigt werden, wie sich bei aus dem 1. Hauptsatz, der Zustandsgleichung des idealen Gases und der Definition der adiabaten Zustandsänderung $(\mathrm{d}Q = 0\,!)$ die Adiabatengleichungen (auch: „Poissonsche Gleichungen") Gl.5.5.12., Gl.5.5.13. und Gl.5.5.14. ergeben.

Wir gehen vom 1. HS aus:

$\mathrm{d}U = \cancel{\mathrm{d}Q} + \mathrm{d}W$ Adiabate ⇨ kein Wärmeaustausch!

Damit ergibt sich

$$\mathrm{d}U = \mathrm{d}W = -p\,\mathrm{d}V \quad ⇨ \quad \mathrm{d}U + p\,\mathrm{d}V = 0 \qquad \text{[Gl.5.5.17.]}$$

Die innere Energie ist eine Zustandsgröße, die nur von der Temperatur abhängt. dU ist deshalb unabhängig vom „Weg" und kann auch mit Hilfe der Wärmekapazität bei konstantem Volumen und dT ausgedrückt werden:

$$\mathrm{d}U = n \cdot C_{mV} \cdot \mathrm{d}T \quad ⇨ \quad \boxed{n \cdot C_{mV} \cdot \mathrm{d}T = -p\,\mathrm{d}V} \qquad \text{[Gl.5.5.18.]}$$

Als nächstes betrachten wir die Enthalpie (siehe Kap. 5.4.5.2) und drücken die Enthalpieänderung wie in Kap. 5.4.5.3 durch die Wärmekapazität bei konstantem Druck und dT aus:

Enthalpie: $H = U + pV$; $\quad \mathrm{d}H = \mathrm{d}Q\big|_{p=const.} = n \cdot C_{mp} \cdot \mathrm{d}T$

$$\mathrm{d}H = \cancel{\mathrm{d}U + p\mathrm{d}V} + V\,\mathrm{d}p$$

Mit [Gl.5.5.17.] vereinfacht sich dies zu $\mathrm{d}H = V\,\mathrm{d}p$ bzw. $\boxed{n \cdot C_{mp} \cdot \mathrm{d}T = V\,\mathrm{d}p}$ [Gl.5.5.19.]

[Gl.5.5.19.] und [Gl.5.5.18.] sind Gleichungen mit den Zustandsgrößen {p, V, T}. Um einen Zusammenhang zwischen zwei Größen zu erhalten müssen wir eine Variable eliminieren. Dies geschieht z.B. dadurch, dass wir die zwei Gleichungen durcheinander dividieren. Dann fällt dT heraus und wir erhalten einen Zusammenhang zwischen p und V:

$$\frac{\cancel{n} \cdot C_{mp} \cdot \cancel{\mathrm{d}T}}{\cancel{n} \cdot C_{mV} \cdot \cancel{\mathrm{d}T}} = \frac{V\,\mathrm{d}p}{-p\,\mathrm{d}V}\,, \quad \text{mit } \frac{C_{mp}}{C_{mV}} = \kappa \quad ⇨ \quad \boxed{\kappa \frac{\mathrm{d}V}{V} = -\frac{\mathrm{d}p}{p}} \qquad \text{[Gl.5.5.20.]}$$

Dies bedeutet: Eine relative Volumenänderung von $\frac{\mathrm{d}V}{V}$ (z.B. 1 %) führt zu einer um κ größeren Druckveränderung (für $\kappa = 1{,}67$ z-B. zu einer Druckveränderung von -1,67 %). Das Gas ist bei adiabater ZÄ also „härter" als bei isothermer ZÄ. Dieser Effekt beeinflusst z.B. die Schallgeschwindigkeit, die dadurch um den Faktor $\sqrt{\kappa}$ größer wird.

Durch Integration von [Gl.5.5.20.] ergibt sich: $\int_{V_1}^{V_2} \kappa \frac{1}{V}\mathrm{d}V = \int_{p_1}^{p_2} -\frac{1}{p}\mathrm{d}p$

$$\kappa \cdot \ln\frac{V_2}{V_1} = -\ln\frac{p_2}{p_1} \quad ⇨ \quad \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\kappa} = \ln\frac{p_1}{p_2} \quad ☞ \quad \exp(\ldots) \quad ⇨ \quad \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\kappa} = \frac{p_1}{p_2}$$

Schließlich erhalten wir die gesuchte Beziehung [Gl.5.5.12.] : $\quad p_1 \cdot V_1^{\kappa} = p_2 \cdot V_2^{\kappa}$

Diesen Zusammenhang können wir auch einfacher ausdrücken als $\boxed{p \cdot V^{\kappa} = \text{const.}}$

In der Tabelle „Adiabatengleichungen“ (siehe unten) finden Sie diese und die zwei anderen Adiabatengleichungen oder „Poissonsche Gleichungen“ (Gl.5.5.12., Gl.5.5.13. und Gl.5.5.14.) in drei verschiedenen Formen a,b und c.

- Merken/Aufschreiben lässt sich am einfachsten die kompakte Form, d.h. $p \cdot V^{\kappa} = \text{const}$. (a).
- Angewandt auf eine Zustandsänderung ① ➔ ②, $\{p_1, V_1, T_1, \ldots\}$ ➔ $\{p_2, V_2, T_2, \ldots\}$, erhält man daraus sofort $p_1 \cdot V_1^{\kappa} = p_2 \cdot V_2^{\kappa}$ (b).
- Wenn nun z.B. p_1, V_1 und V_2 gegeben sind[1], dann wird die letzte Beziehung einfach nach der noch unbekannten Größe p_2 aufgelöst: $p_2 = p_1 \cdot \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\kappa}$ (c).

Bei der letzten Version (c) ist auch die Behandlung der **Einheiten** besonders einfach: Im Verhältnis V_1/V_2 kürzen sich die Einheiten weg. Man erhält unabhängig davon, ob Volumina in m³, Liter (l) , ml, Kubikfuß, etc. gemessen werden einen reinen Zahlenfaktor. Auch treten in keinem Zwischenergebnis merkwürdige Maßeinheiten mit gebrochen rationalen Exponenten (z.B. $m^{3 \cdot 1,67}$) auf. Die Maßeinheit von p_2 ergibt sich einfach aus p_1 : $[p_2] = [p_1]$. Sie könnten damit also sogar mit den (nicht mehr zu zulässigen) Einheiten bar, psi, Torr etc. rechnen, ohne zweimal auf/von Pascal umzurechnen.

Wenn vom Anfangszustand ① alle drei Zustandsgrößen $\{p_1, V_1, T_1\}$ gegeben, vom Endzustand ② V_2 gegeben und p_2 wie oben berechnet wurde, dann kann die fehlende dritte Zustandsgröße T_2 des Endzustands ② immer mit Hilfe der Zustandsgleichung des idealen Gases bestimmt werden:

$$\frac{pV}{T} = \text{const.} \Rightarrow \frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2} \Rightarrow T_2 = T_1 \cdot \frac{p_2}{p_1} \cdot \frac{V_2}{V_1}$$

Damit diese Rechnung nicht jedes Mal mit Zahlenwerten neu durchgezogen werden muss, leiten wir noch die entsprechenden Formen der Adiabatengleichungen für $\{V, T\}$ bzw. $\{p, T\}$ her.

Wir müssen dazu jeweils eine Variable mit Hilfe der Zustandsgleichung des idealen Gases ersetzen. Sehr einfach geht dies, wenn man von

$$p \cdot V^{\kappa} = \text{const.} \quad \text{und} \quad \frac{pV}{T} = \text{const.}'$$

ausgeht, die zwei Konstanten mit c_1 und c_2 bezeichnet und bedenkt, dass das Verhältnis von zwei beliebigen Konstanten wieder eine Konstante ergibt:

- $$p \cdot V^{\kappa} = c_1, \quad \frac{pV}{T} = c_2 \quad \Rightarrow \quad \frac{\cancel{p} \cdot V^{\kappa}}{\frac{\cancel{p}V}{T}} = \frac{c_1}{c_2} = \text{"const."}$$

Damit kürzt sich der Druck weg und wir erhalten die zweite der Adiabatengleichungen:

- $$T \cdot V^{\kappa-1} = \text{const.} \qquad \text{[Gl.5.5.13.]}$$

Auch Gl.5.5.13. lässt sich natürlich wieder in drei verschiedenen Formen (a, b, c) darstellen – siehe Tabelle!

[1] Es reicht auch aus, wenn nur das Verhältnis V_1/V_2 der Volumina gegeben ist!
Bsp.: Kompressionsverhältnis bei einem Motor.

Eine Gleichung für $\{p,T\}$ erhalten wir, wenn wir dafür sorgen dass sich das Volumen bei $p \cdot V^{\kappa} = c_1$ herauskürzt. Dazu wird die ganze Zustandsgleichung des idealen Gases „hoch Kappa“ genommen und die erste Adiabatengleichung dadurch dividiert:

- $p \cdot V^{\kappa} = c_1, \quad \left(\frac{pV}{T}\right)^{\kappa} = (c_2)^{\kappa} \quad \Rightarrow \quad \frac{p \cdot \cancel{V}^{\kappa}}{\frac{p^{\kappa}\cancel{V}^{\kappa}}{T^{\kappa}}} = \frac{c_1}{(c_2)^{\kappa}} = \text{"const."}$
- $T^{\kappa} \cdot p^{1-\kappa} = \text{const.}$ [Gl.5.5.14.]

Auch diese Gleichung lässt sich wieder in verschiedenen Formen darstellen.

Adiabatengleichungen			
a	**b**	**c**	
$p \cdot V^{\kappa} = \text{const.}$	$p_1 \cdot V_1^{\kappa} = p_2 \cdot V_2^{\kappa}$	$p_2 = p_1 \cdot \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\kappa}$	[Gl.5.5.12. a/b/c]
$T \cdot V^{\kappa-1} = \text{const.}$	$T_1 \cdot V_1^{\kappa-1} = T_2 \cdot V_2^{\kappa-1}$	$T_2 = T_1 \cdot \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\kappa-1}$	[Gl.5.5.13. a/b/c]
$T^{\kappa} \cdot p^{1-\kappa} = \text{const.}$	$T_1^{\kappa} p_1^{1-\kappa} = T_2^{\kappa} p_2^{1-\kappa}$	$T_2 = T_1 \cdot \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}$	[Gl.5.5.14. a/b/c]

5.5.4.2 Arbeit und Innere Energie bei der Adiabatischen ZÄ

In diesem Kapitel betrachten wir die verschiedenen energetischen Prozess- und Zustandsgrößen bei der adiabatischen Zustandsänderung.

„Adiabatisch“ = kein Wärmeaustausch !!

Da bei der adiabatischen Zustandsänderung keine Wärme ausgetauscht wird, muss nur noch die Änderung der **inneren Energie *U*** und die Volumenänderungs**arbeit W_{12}** berechnet werden!

Mit dem ersten Hauptsatz (Energieerhaltung) erhalten wir dann

- $U_2 - U_1 = W_{12} + \cancel{Q_{12}}$ [Gl.5.5.16.]
  Veränderung der inneren Energie U = Volumenänderungsarbeit W_{12}

Wie im vorigen Kapitel [Gl.5.5.18.] kann die innere Energie mit Hilfe der Wärmekapazität bei konstantem Volumen und dT ausgedrückt werden:

- $U_2 - U_1 = W_{12} = n \cdot C_{mV} \cdot (T_2 - T_1)$ [Gl.5.5.21.]

Wir ersetzen hierin die Temperaturen T_1 , T_2 mit Hilfe der Zustandsgleichung des idealen Gases:

$$T_1 = \frac{p_1 V_1}{nR_m}, \quad T_2 = \frac{p_2 V_2}{nR_m}$$

$$W_{12} = \frac{\cancel{n} \cdot C_{mV}}{\cancel{n} \cdot R_m} \cdot (p_2 V_2 - p_1 V_1)$$

Wir können dies noch etwas vereinfachen, wenn wir aus Kapitel 5.4.5.3 übernehmen, dass C_{mp} und C_{mV} sich gerade um R_m unterscheiden, $R_m = C_{mp} - C_{mV}$, und außerdem die Definition des Adiabatenexponenten $\kappa = \frac{C_{mp}}{C_{mV}}$ verwenden:

$$\frac{C_{mV}}{R_m} = \frac{C_{mV}}{C_{mp} - C_{mV}} = \frac{1}{\frac{C_{mp}}{C_{mV}} - 1} = \frac{1}{\kappa - 1}$$

Damit wird aus $W_{12} = \frac{C_{mV}}{R_m} \cdot (p_2 V_2 - p_1 V_1)$ …

➢ $$W_{12} = \frac{1}{\kappa - 1} \cdot (p_2 V_2 - p_1 V_1) \qquad \text{[Gl.5.5.22.]}$$

Diese Formel sieht auf den ersten Blick einfacher aus, als das oben angegebene Ergebnis Gl.5.5.15. Sie hat allerdings den kleinen Nachteil, dass zwei Größen des Endzustands (p_2 und V_2) benötigt werden.

Wir gehen deshalb noch einmal von Gl.5.5.21. aus und ersetzen zunächst T_2 mit Hilfe der aus der Adiabatengleichung Gl.5.5.13. (c): $T_2 = T_1 \cdot \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\kappa - 1} = T_1 \cdot \varepsilon^{\kappa - 1}$ (mit der Abkürzung $\varepsilon = \frac{V_1}{V_2}$):

$$W_{12} = n \cdot C_{mV} \cdot T_1 \cdot \left(\varepsilon^{\kappa - 1} - 1\right)$$

Wie oben ersetzen wir T_1 mit Hilfe der Zustandsgleichung des idealen Gases gemäß $T_1 = \frac{p_1 V_1}{n R_m}$:

$$W_{12} = \frac{\cancel{n} \cdot C_{mV} \cdot p_1 V_1}{\cancel{n} R_m} \cdot \left(\varepsilon^{\kappa - 1} - 1\right)$$

Wie oben ersetzen wir $\frac{C_{mV}}{R_m} = \frac{1}{\kappa - 1}$ und erhalten damit das am Anfang von Kap. 5.5.4 angegebene Ergebnis:

➢ $$\boxed{W_{12} = \frac{p_1 V_1}{\kappa - 1} \cdot \left(\varepsilon^{\kappa - 1} - 1\right)} \qquad (\text{mit } \varepsilon = \frac{V_1}{V_2}) \qquad \text{[Gl.5.5.15.]}$$

◆ Alternativ können wir die Volumenänderungs**arbeit** $\boldsymbol{W_{12}}$ bei der adiabatischen Zustandsänderung auch direkt aus $W = -\int p \, \mathrm{d}V$ berechnen.

Im Gegensatz zur vorhergehenden Herleitung werden wir hier <u>nicht</u> den 1. HS und $Q_{12} = 0$ verwenden. Alles was wir zur Berechnung den Integrals brauchen ist die Abhängigkeit des Drucks p vom Volumen V. Damit lässt sich diese Herleitung der Formel für W_{12} auch leicht verallgemeinern (sieh „polytrope Zustandsänderung, Kap, 5.5.5)

Den Druck als Funktion des Volumens erhalten wir aus der Adiabatengleichung Gl.5.5.12.:

$$p \cdot V^{\kappa} = p_1 \cdot V_1^{\kappa} \quad \Rightarrow \quad p(V) = p_1 \cdot \frac{V_1^{\kappa}}{V^{\kappa}} = p_1 \cdot V_1^{\kappa} \cdot V^{-\kappa}$$

Somit ist die Arbeit

$$W_{12} = -\int_{V_1}^{V_2} p(V)\,\mathrm{d}V = -p_1 \cdot V_1^{\kappa} \cdot \int_{V_1}^{V_2} V^{-\kappa}\,\mathrm{d}V$$

Durch Integration erhalten wir:

$$W_{12} = -p_1 \cdot V_1^{\kappa} \cdot \frac{1}{1-\kappa}\left(V_2^{1-\kappa} - V_1^{1-\kappa}\right)$$

$$= p_1 \cdot \underbrace{V_1^{\kappa}}_{=V_1 \cdot V_1^{\kappa-1}} \cdot \frac{1}{\kappa-1} \cdot \left(\frac{1}{V_2^{\kappa-1}} - \frac{1}{V_1^{\kappa-1}}\right)$$

$$= \frac{p_1 V_1 \cdot V_1^{\kappa-1}}{\kappa-1}\left(\frac{1}{V_2^{\kappa-1}} - \frac{1}{V_1^{\kappa-1}}\right)$$

$$W_{12} = \frac{p_1 V_1}{\kappa-1}\left(\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\kappa-1} - 1\right)$$

- Ergebnis : $\boxed{W_{12} = \frac{p_1 V_1}{\kappa-1} \cdot \left(\varepsilon^{\kappa-1} - 1\right)}$ (mit $\varepsilon = \frac{V_1}{V_2}$) [Gl.5.5.15.]

  ☞ Gleiches Ergebnis wie aus 1. HS und $U_2 - U_1 = n \cdot C_{mV} \cdot (T_2 - T_1)$!

5.5.5 Polytrope Zustandsänderung

Wir kennen bereits zwei Zustandsänderungen, für die $p \cdot V^{\cdots} = \text{const.}$ mit unterschiedlichem Exponenten gilt:

- **Isotherme** $pV^1 = \text{const.}$
- **Adiabate** $pV^{\kappa} = \text{const.}$

$\Big\} \Rightarrow pV^{\nu} = \text{const.}$, Polytropenexp. ν

Die **Polytrope** stellt eine Verallgemeinerung mit beliebigem „Polytropenexponenten“ ν dar:

Bsp.: Ein realer Verdichter für Luft (κ = 1,4) arbeitet

- … weder adiabatisch $pV^{1,4} = \text{const.}$
- … noch isotherm $pV^{1,0} = \text{const.}$
- sondern „polytrop“, $pV^{\nu} = \text{const.}$ mit $1 \le \nu \le 1{,}4$

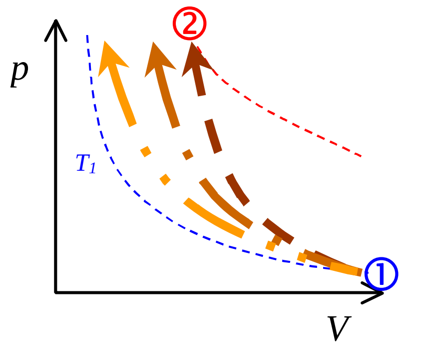
Dadurch eignet sich die polytropen Zustandsänderung hervorragend, um die Vorgänge in einem realen Verdichter, Motor, Druckkessel etc. zu modellieren. Mit dem Ansatz $p \sim \frac{1}{V^{\nu}}$ lassen sich (fast …) alle in der Praxis auftauchenden Druck-Volumen-Kurven beschreiben.

Diese Verallgemeinerung kann sogar über den Bereich $1 \le \nu \le \kappa$ hinaus ausgedehnt werden. Je größer der Exponent ν wird, desto steiler werden die Kurven im *p*-*V*-Diagramm (vergl. log-log-Darstellung der Adiabaten!). Die Isobare (waagerechte Linie) entspricht $\nu = 0$, die Isochore (senkrechte Linie) entspricht einem sehr großen Exponenten $(\nu \to \infty)$.

- **Polytrope Zustandsänderung** ⇨ Verallgemeinerung von …
  - Isotherme $p \cdot V^{1} = \text{const.}$
  - Isobare $p \cdot V^{0} = \text{const.}$
  - Isoentrope $p \cdot V^{\kappa} = \text{const.}$
  - Isochore $p \cdot V^{\infty} = \text{const.}$

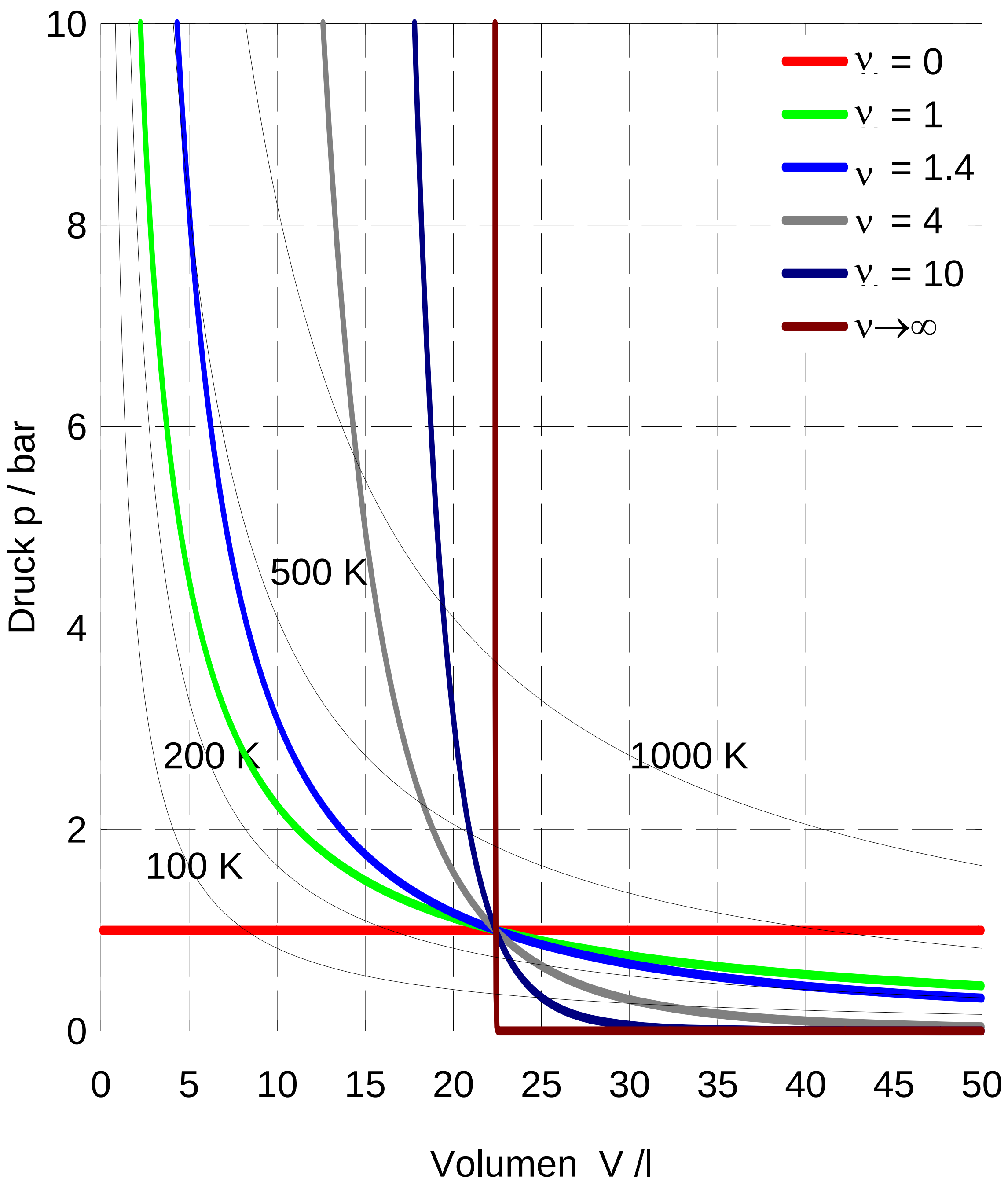
Bei der Herleitung der Adiabatengleichungen haben wir nur bei der ersten Gleichung (Gl.5.5.12.) benutzt, dass kein Wärmeaustausch stattfindet. Die weiteren Adiabatengleichungen wurden unabhängig von $Q_{12} = 0$ mit Hilfe der Zustandsgleichung des idealen Gases abgeleitet. Wir können damit alle Formen der Adiabatengleichungen für die Polytrope übernehmen, lediglich die von der Gasart abhängige Konstante κ muss durch die allgemeinere Konstante ν (die von der Prozessführung abhängt!) ersetzt werden. Auch die Formel für die Volumenänderungsarbeit kann übernommen werden (wie schon bei der zweiten Herleitung im vorigen Kapitel erwähnt!).

Da sich bei einer polytropen Zustandsänderung i. Allg. die Temperatur ändert (Ausnahme: $\nu = 1$, dann haben wir eine Isotherme!) ist bei polytroper Zustandsänderung normalerweise $U_2 - U_1 \neq 0$. Ebenso findet bei polytroper Zustandsänderung normalerweise ein Wärmeaustausch des Systems mit der Umgebung statt, so dass normalerweise gilt $Q_{12} \neq 0$. Lediglich für $\nu = \kappa$, d.h. wenn der Polytropenexponent ν gerade gleich dem Adiabatenexponent κ ist, findet kein Wärmeaustausch statt.



$p_1 V_1^{\nu} = p_2 V_2^{\nu}$	[Gl.5.5.23.]
$T_1 V_1^{\nu-1} = T_2 V_2^{\nu-1}$	[Gl.5.5.24.]
$T_1^{\nu} p_1^{1-\nu} = T_2^{\nu} p_2^{1-\nu}$	[Gl.5.5.25.]
$W_{12} = -\int_{V_1}^{V_2} p(V)\,\mathrm{d}V = \frac{p_1 V_1}{\nu - 1}\left[\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\nu-1} - 1\right]$	[Gl.5.5.26.]
$U_2 - U_1 = W_{12} + Q_{12} \neq 0$ für $\nu \neq 1$	[Gl.5.5.27.]
$Q_{12} \neq 0$ für $\nu \neq \kappa$	[Gl.5.5.28.]

Polytrope Zustandsaenderung



Ergänzung:

Erinnerung: In Kap. 5.4. wurde die Wärmekapazität eingeführt durch $\Delta Q = C \cdot \Delta T$ *(bzw. die molare Wärmekapazität durch* $\Delta Q = n \cdot C_m \cdot \Delta T$*. Die Wärmekapazität ist also definiert durch die Wärme* ΔQ*, die erforderlich ist, um die Temperatur um* ΔT *zu erhöhen:* $C = \frac{\Delta Q}{\Delta T}$

Wir betrachten noch einmal die Spezialfälle der polytropen ZÄ und beachten dabei die **Wärmekapazität** des Systems:

- $\nu = 0$ ⇨ **Isobare** ZÄ mit Wärmekapazität C_p
- $\nu \to \infty$ ⇨ **Isochore** ZÄ mit Wärmekapazität C_V

Bei diesen zwei Fällen beschreibt die polytrope ZÄ also einen Prozess mit fester Wärmekapazität C_p bzw. C_V.

Als nächstes betrachten wir die **Isotherme** (polytrope ZÄ mit $\nu = 1$). Bei der Isothermen bleibt die Temperatur konstant, obwohl (oder weil!) das System Wärme aufnimmt oder abgibt. Die konstante Temperatur wird dabei durch ein „Wärmebad", z.B. eine große Wassermenge mit sehr großer Wärmekapazität erreicht. Formell bedeutet dies $|C| \to \infty$, denn wegen $\Delta T = \frac{\Delta Q}{C}$ wird die Temperaturveränderung trotz Wärmeaufnahme oder –abgabe dann klein ($\Delta T \to 0$).

- $\nu = 1$ ⇨ **Isotherme** ZÄ mit „unendlich großer Wärmekapazität"
  (Temperatur bleibt konstant durch großes Wärmebad)

Bei der Adiabaten schließlich wird gar keine Wärme zu- oder abgeführt, obwohl sich die Temperatur ändert. Formell bedeutet das Wärmekapazität $C = 0$

- $\nu = \kappa$ ⇨ Adiabate ZÄ ohne Wärmezufuhr („Wärmekapazität = 0")

Tatsächlich gilt für alle Polytropen:

➢ Bei der **polytropen Zustandsänderung**
bleibt die **Wärmekapazität** C während der Zustandsänderung **konstant**.
(Natürlich gilt entsprechendes auch für die molare Wärmekapazität C_m und die spezifische Wärmekapazität c)

Die (molare) Wärmekapazität ergibt sich dabei zu

➢ $$C_{m_{\text{Polytrop}}} = C_{mV} \cdot \frac{\nu - \kappa}{\nu - 1}$$ [Gl.5.5.29.]

Machen Sie sich klar, wie sich aus dieser Formel die obigen vier Spezialfälle ergeben!

Beachten Sie dabei, dass $\kappa = \frac{C_{mp}}{C_{mV}}$ ist.